

氏 名	はっ た しんいちろう 八 田 振 一 郎
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2910 号
学位授与の日付	平 成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	In/Cu(001) 表面における電荷密度波状態と秩序 - 無秩序転移

論文調査委員 (主 査) 教 授 有 賀 哲 也 教 授 高 野 幹 夫 教 授 吉 村 一 良

論 文 内 容 の 要 旨

低次元金属においては、その特徴的な電子構造によって電子格子相互作用が強められ、電荷密度波 (CDW) 状態が形成されることがある。In/Cu(001) 表面で形成される $c(4 \times 4)$ 表面は CDW 状態であると考えられ、高温相への転移が確認されている。本研究ではこの相転移に注目して電子状態および構造の温度変化を測定し、CDW 状態に対する電子格子相互作用およびバルク電子状態の寄与を明らかにした。

電子格子相互作用の大きさは 0 K における CDW ギャップサイズ 2Δ に対応する。さらに有限温度における CDW ギャップの大きさは秩序変数としての役割をもつ。CDW 状態の温度に対する応答は、 2Δ の大きさに依存して 2 通り考えられる。小さな $2\Delta (\leq 100 \text{ meV})$ の場合には、秩序変数は電子系エントロピーに支配され、超伝導の BCS 理論で知られているものと同様のギャップ方程式に従って温度上昇とともに縮小する。 2Δ が大きい場合には電子系エントロピーが有効に働く温度域はずっと高温となる。このような場合に格子エントロピーの寄与による相転移 (CDW 相における無秩序化) がそれよりも低温で引き起こされ、電子系の寄与によるギャップサイズの消失はさらに高温において起こる。ところで、電子系エントロピーの寄与はフェルミ準位付近における電子状態の分布によって決まる。表面においては、表面状態とバルク電子状態の両方の寄与があり、表面における CDW 状態のギャップサイズの温度変化にはこれが反映されと考えられる。

電子状態の測定には角度分解光電子分光法を用いた。CDW ギャップの温度変化を測定した結果、ギャップは 405 K において消失することが分かった。また、ギャップサイズの温度依存性は弱結合型 CDW に対する理論によって再現された。この解析から見積もられた 2Δ の大きさは 860 meV であった。また、CDW ギャップの上端とフェルミ準位との間のエネルギー差が 230 meV と、ギャップの下端とフェルミ準位との間と比べて小さいことがわかった。

構造転移の実態を明らかにするため、表面 X 線回折法により、相転移によって消失する回折点のプロファイルの温度変化を測定した。各温度におけるプロファイル形状を臨界散乱理論に従って解析し、Ising 型の秩序—無秩序転移が 345 K ににおいて起こっていることを明らかにした。これは高温相の周期が $p(2 \times 2)$ であることにも対応している。

電子状態の測定から得られた 2Δ の大きさと、CDW ギャップが消失するよりも低い温度において秩序—無秩序転移が起こることから、この CDW 状態が強い電子格子相互作用によるものであることは明らかである。また、CDW ギャップの温度依存性が電子エントロピーの大きな寄与を示唆したことには、CDW ギャップの上端がフェルミ準位に近いことが関与していると考えられる。Cu のバルク電子状態は CDW ギャップが形成されている領域においてギャップレスであるから、電子エントロピーの寄与を評価するには 2Δ ではなく、CDW ギャップの上端とフェルミ準位とのエネルギー差である 230 meV が適当である。他の CDW 系と比較すると、この値は 2 次元系の CDW としては弱結合型として扱える範囲にある。したがって、測定された CDW ギャップの温度依存性はこのような金属表面特有の電子構造によるものと理解される。

論文審査の結果の要旨

本論文は、Cu(001) 表面上のインジウム単原子層において観測される 2 次元相転移に関して、電子状態、構造の両面から高精度な実験を行った結果に基づいて、その機構を明らかにしたものである。

ナノメートル・スケールの幅や厚みを有する線状あるいは膜状の金属性物質は、低次元性に由来する特異な性質を示す場合がある。金属表面においてもフェルミ面のネスティングによると見られる電荷密度波相転移が観測され、関心を集めている。金属表面では、表面電子状態は下地の 3 次元電子系と結合することから、純粋な 2 次元状態ではなく共鳴状態として成立する。このような系において、電荷密度波相転移がどのような機構で起こるかは興味をもたれるところである。

本申請者は、このような背景を踏まえて、Cu(001) 表面上のインジウム単原子層における電荷密度波相転移について、角度分解光電子分光法と表面 X 線回折による実験的研究を行った。

まず、電荷密度波の形成に伴って生じるエネルギーギャップについて角度分解光電子分光による精密測定を行った。特殊な測定条件を採用することにより、ギャップ下のバンドのみならず、ギャップ上のバンドの位置を特定することに成功し、この結果、エネルギーギャップの絶対値の温度依存性を明らかにした。実験結果は、405 K において絶縁体金属転移が起こることを示しており、エネルギーギャップの温度依存性は、弱結合電荷密度波に対して理論的に予想されるものと類似していた。これは、この相転移において電子系のエントロピーが重要であることを示していると解釈された。

一方、高輝度シンクロトン放射光を用いた表面 X 線回折法により、相転移点近傍における臨界散乱を観測している。回折プロファイルの解析から、長距離秩序パラメータ、感受率、相関長に対する臨界指数を精密に決定することに成功している。その結果、345 K において、2 次元 Ising クラスに属する秩序—無秩序転移が起こることを明らかにした。

以上の結果より、本申請者は、この電荷密度波相転移が、狭い温度範囲で連続して起こる二つの転移（秩序—無秩序転移と絶縁体—金属転移）からなることをあきらかにした。金属表面においては、電荷密度波形成に対応するバンドギャップと、フェルミ準位と上部バンドとのエネルギー差という二つの特徴的なエネルギーがあり、電荷密度波の凝集エネルギーや相関長は前者によって決まるが、電子系のエントロピーは後者に支配されており、この二面性が特異な相転移の振る舞いを引き起こしていると結論している。

以上の通り、本論文は、金属表面における電荷密度波相転移に関して新しい知見をもたらすものであり、よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。